

精密加工への応用を目指した親水／疎水面を有する Janus 粒子の作製

立命館大学○石川隆幸 立命館大学◎村田順二

近年マイクロ流路デバイスが極小径の流路内で化学反応させるため安全性の高さなどの面で注目を集めているが、極小サイズであるが故に流路内の流体が流路内壁の表面粗さなどの原因による目詰まりが問題となっている。従来の研磨法として磁気砥粒研磨などがあげられるが研磨効率などで問題がある。そこで本研究では異方性粒子である Janus 粒子の特性を活かし、精密加工に応用できる新規の Janus 粒子の製作方法について研究を行った。

1. 研究背景と目的

近年マイクロ流路デバイスといった微小空間を利用した技術の発展が進み、微小空間内での反応を観察できるため反応させた媒体から毒性や爆発性が発生したとしても最低限の被害で押さえることが出来るといった利点をもち、工学の部門だけでなく化学・医学・バイオのような様々な分野で注目を集めている。

しかし、微小空間の流路内であるが故に化合物の粒子が目詰まりを起こすなどといった問題がある。原因として流路内壁の表面粗さが大きく摩擦力が働いていることが考えられる。現段階では砥粒を使用した研磨法は存在するものの研磨性能や、研磨剤となる粒子の生産性の低さや研磨粒子の粒径が大きいためなどから精密機器への作用砥粒が少なく高い研磨効率を得られないといった問題がある。小型化が進む現代において乗り越えるべき課題であり、この先もさらなる精密機器の小型化も考えられるため非常に重要な問題であることは明白である。そこで二つの物性をもつ異方性粒子である Janus 粒子と呼ばれる粒子が存在し付与する物性によって性能を大きく変化させることができることから大きな注目を集めている¹⁾。したがって本研究では精密加工に応用可能だと考えられる極小径で生産性が高い Janus 粒子の作製方法の研究を行うことを目的とした。

2. Janus 粒子を用いた研磨法の提案

精密機器の流路内の表面粗さを低減する方法として親水面と疎水面が平面ずつコーティングされた両親媒性の Janus 粒子を利用し流路内に非水溶性の溶液と共に流すことで疎水性同士で引かれ合う疎水性相互作用によって自己駆動を行い Fig. 1 のように管内壁を沿うように動き研磨を行うことが可能ではないかと考えられる。よって本研究では両親媒性の Janus 粒子の小径で生産性の高い作製方法の模索を行っていく。

3. 両親媒性 Janus 粒子作製の提案

両親媒性 Janus 粒子の作製方法としてパラフィンワックスにシリカ粒子の埋め込み、シランカップリング処理による表面疎水化、酸化セリウムコーティングによる研磨成分の付与を用いて精密機器の研磨に応用可能な両親媒性 Janus 粒子の作製を行う。本研究では研磨剤として高い研磨力を持ち、ガラス基板や酸化膜の CMP に広く利用されている酸化セリウム (CeO_2) を選択した²⁾。概要として Fig. 2 に示すようにパラフィンワックスにシリカ粒子を埋め込んだ状態で露出しているシリカ表面にシランカップリング処理を行い、パラフィンワックスごと濾過で抽出しリグロインを用いてパラフィンワックスを溶解させることで平面にのみシランカップリングが行われたシリカ粒子が得られる。その後、酸化セリウムが親水性であることを利用し

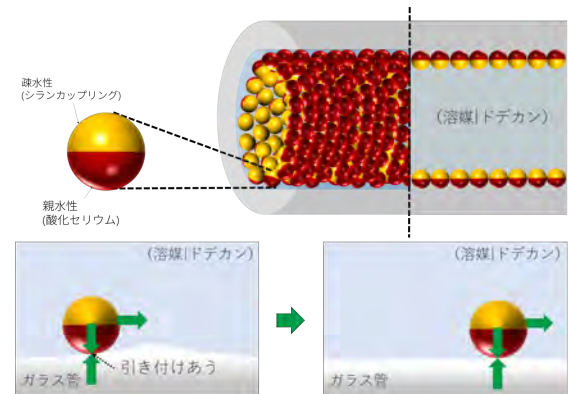


Fig. 1 両親媒性 Janus 粒子のガラス表面研磨の模式図

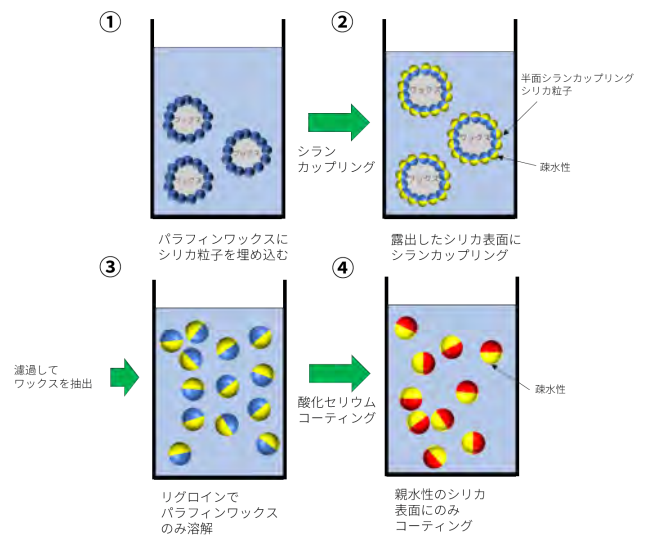


Fig. 2 両親媒性 Janus 粒子作製実験の模式図

シリカ粒子の親水性面にのみコーティングを行うといった非常に簡単なプロセスで溶液中での化学反応となるので試薬の比率を維持すれば多量の製造も可能であると考えられるため生産性が優れているといえる。以上の手順から親水性と疎水性を併せ持ち研磨剤として利用されている酸化セリウムがコーティングされた小径で生産性が高い両親媒性 Janus 粒子の作製を行う。本実験で使用されるシリカ粒子は精密機器への応用を考慮し $1\ \mu\text{m}$ の粒径の粒子を使用する。下記でパラフィンワックスへの埋め込み方法とシランカップリング法、酸化セリウムコーティング法の原理と使用する試薬について述べていく。

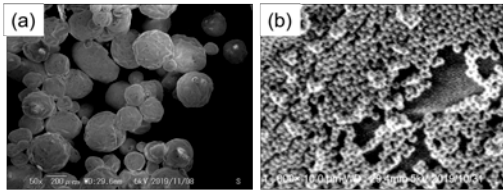


Fig. 3 シリカ粒子を埋め込んだパラフィンワックスの SEM 画像 (a) 低倍率, (b) 高倍率

3.1 シリカ粒子をパラフィンワックスへの埋め込み

パラフィンワックスの表面にシリカ粒子を埋め込む方法として疎水性である融点が 55°C であるパラフィンワックスを耐熱皿で 75°C まで加熱溶解後シリカ粒子を加え分散させ、その後純水にいれ 1 h 攪拌し室温冷却を行う³⁾。パラフィンワックスにシリカ粒子を分散させ純水に加えることで攪拌過程で親水性であるシリカ粒子が純水側へと移動しワックス表面へと移動する。その後、室温まで冷却を行うことでパラフィンワックスが凝固されることで Fig. 3 に示すように球体状にパラフィンワックスが形成され表面にシリカ粒子が埋め込まれていることが確認出来る。

3.2 シランカップリングによる表面疎水化

シランカップリングとはシリカ表面にシランカップリング剤の Si を結合させコーティングを行うことで表面の疎水化を行う手法である。シランカップリング剤とは Si 原子に 3 つのメトキシ基 (OCH_3) が付いた構造をとっており本実験ではデシルトリメトキシシランを使用した。3 つのメトキシ基が加水分解によって水酸基 (OH) になりシリカ表面の水酸基と脱水縮合反応が起こる。その後、 Si-O-Si で結合しシリカ表面に疎水性のシランカップリング剤が結合し親水性であるシリカ粒子が疎水性となる。シランカップリングには加熱処理や pH 調整を行うことで加水分解と脱水縮合反応速度が促進されるが本研究では作製が可能であるかの検証を行うことを目的としているので加熱処理と pH 調整は行わないものとする⁴⁾。パラフィンワックスに埋め込み処理を行いシリカ粒子の平面のみ露出した状態でデシルトリメトキシシランとエタノールを加え底面に沈殿しないように低速で攪拌を行った。また、シランカップリングがなされる所要時間を考慮し約 15 h の反応時間を設けた。表面の疎水化の判別方法として疎水性薬品のドデカンと純水の二層を用意し分散させた結果を観察することで確認を行う。

3.3 酸化セリウムコーティングによる研磨成分の付与

平面のみシランカップリングを行ったシリカ粒子をリグロインでパラフィンワックスから抽出し酸化セリウムコーティングは硝酸セリウムとヘキサメチレンテトラミンに分散させ、硝酸セリウムの加水分解による湿式成膜法を利用しコーティングを行う²⁾。両親媒性 Janus 粒子の作製を行う際にはリグロインでワックスから抽出したシリカ粒子を加えシランカップリングが行われている疎水性面にはコーティングが行われず親水性の平面にのみコーティングが行われる。本実験で使用するシリカ粒子の粒径が非常に小さく SEM による観察が非常に困難であったため粒径の大きい PS 粒子で同様の実験をおこないコーティングが行われているかの検証を行った結果を Fig. 4 に示す。結果より PS 粒子に酸化セリウムのコーティングが行われていることが確認出来たので本実験での両親媒性 Janus 粒子の作製においてもコーティングに問題は生じないと考えられる。

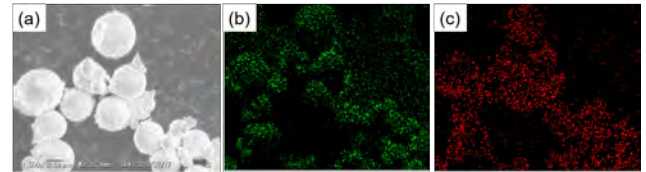


Fig. 4 酸化セリウムコーティング SEM/EDX 画像 (a) SEM 像, (b) 酸素分布, (c) セリウム分布

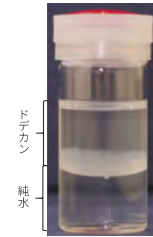


Fig. 5 界面に位置している両親媒性 Janus 粒子

3.4 両親媒性 Janus 粒子作製結果

酸化セリウムコーティング後得られた溶液を遠心分離と超音波分散を 3 回繰り返してシリカ粒子のみ抽出し定温乾燥器を用い乾燥させドデカンと純水の溶液にいれ超音波分散を行った。ドデカンと水を混合させたときにドデカンの密度が約 0.75 g/cm^3 に対し純水の密度 1 g/cm^3 であるので下層が純水で上層がドデカンとなっている。Fig. 5 からドデカンと純水の二層の界面に粒子が集まっていることが観察出来る。よって本実験では両親媒性 Janus 粒子の作製は行えたと言える。またシランカップリング後のシリカ粒子に酸化セリウムではない試薬のコーティングなどを行えば他の用途にも応用できる Janus 粒子の作製も可能となると考えられるため非常に応用性が高いとも考える。

4. 結言

本研究では従来の研磨剤にかわる精密機器が抱える尾錠空間ならでの問題の解消が可能となると考えられる小径かつ生産性が高い両親媒性 Janus 粒子の作製を目的し実験を行った。その結果パラフィンワックスへのシリカ粒子の埋め込み、シランカップリングによる表面疎水化、酸化セリウムコーティングによる研磨成分の付与の 3 つの方法を用いることで非常に簡単なプロセスで小径で生産性の高い精密加工にも応用可能だと考えられる親水性面と疎水性面を併せ持つ両親媒性 Janus 粒子が作製出来るということが結果から判明した。

参考文献

- 1) Cheng Li, Zhanmin Wu, Yu-Feng He, Peng-Fei Song, Wenzhong Zhai, Rong-Min Wang A facile fabrication of amphiphilic Janus and hollow latex particles by controlling multistage emulsion polymerization, *Journal of Colloid and Interface Science* 426 (2014) 39-43
- 2) Yang Chen, Renwei Long, Polishing behavior of PS/CeO₂ hybrid microspheres with controlled shell thickness on silicon dioxide CMP, *Applied Surface Science* 257 (2011) 8679-8685
- 3) Liang Hong, Shan Jiang, Steve Granick, Simple Method to Produce Janus Colloidal Particles in Large Quantity *Langmuir* 2006, 22, 9495-9499
- 4) Yoshinobu NAKAMURA, Nozomi KARYU, Masayo NODA, Syuji FUJII, Control of Hydrolysis and Condensation Reactions of Silane Coupling Agent, *日本接着学会 Vol. 52 No. 1* (2016)